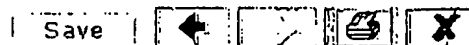


## KOREAN PATENT ABSTRACTS

페이지 1 / 1

KOREAN PATENT ABSTRACTS XML 1(1-2)



Please Click here to view the drawing

Korean FullDoc

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030074986 A  
(43)Date of publication of application: 22.09.2003

(21)Application number:	1020020014041	(71)Applicant:	POSTECH FOUNDATION
(22)Date of filing:	15.03.2002	(72)Inventor:	KANG, SANG U KIM, DAE HWAN LEE, SI U
(51)Int. Cl	C07F 7/02		

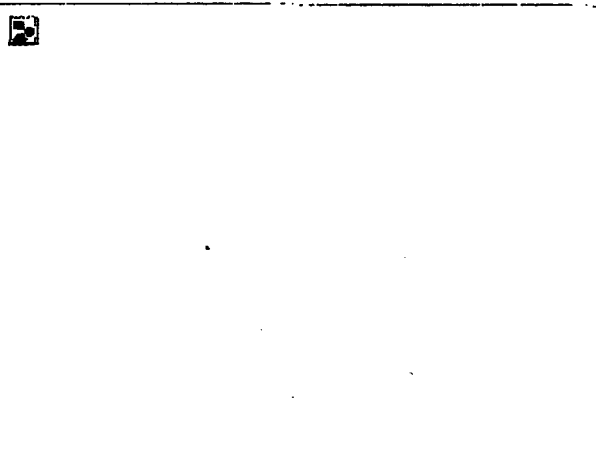
## (54) ORGANIC METAL CHELATE AND PREPARATION PROCESS THEREOF

## (57) Abstract:

PURPOSE: An organic metal cholate and a preparation process thereof are provided, which organic metal cholate is present in liquid phase at room temperature and has low vaporization temperature, so that it can effectively prepare a oxide thin layer containing silicone or hafnium by chemical deposition. CONSTITUTION: An organic metal cholate represented by formula 1 is provided, wherein M is hafnium(Hf) or silicone(Si); R is C1 to C4 alkyl; and m is 2 to 5. A process for preparing the organic metal cholate

of formula 1 comprises reacting a metal compound of formula 2:(M(RN)<sub>4</sub>) or 3:(M(RO)<sub>4</sub>) with an amine compound in organic solvent, wherein the mole ratio of metal compound and amine compound is 1:3 to 1:5; the reaction temperature is 0 to 100 deg. C; the reaction time is 1 to 48 hours; and the metal compound is hafnium compound selected from hafniumtetraethylamine and hafniumtetraalkoxide, and silicone compound selected from siliconetetraethylamine and siliconetetraalkoxide.

copyright KIPO 2003



BEST AVAILABLE COPY

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

KR-A-2003-74986

Publication date: Sep. 22, 2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07F 7/02

(11) 공개번호 특2003-0074986  
(43) 공개일자 2003년09월22일

(21) 출원번호 10-2002-0014041  
(22) 출원일자 2002년03월15일

(71) 출원인 학교법인 포항공과대학교  
경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자 이시우  
경상북도포항시남구지곡동756번지교수아파트9-1301

김대환  
경상북도포항시남구지곡동756번지포항공과대학교대학원아파트3층905호

강상우  
서울특별시용산구후암동254-40

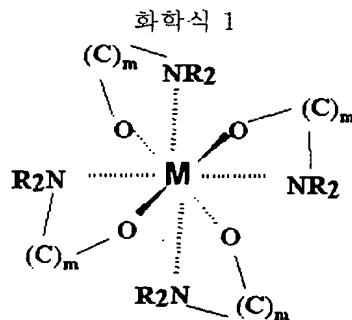
(74) 대리인 오규환  
장성구

심사청구 : 있음

(54) 유기 금속착물 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 하기 화학식 1의 유기금속 착물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기금속화학증착법에 관한 것으로, 본 발명의 유기금속 착물은 상온에서 액상으로 존재하며 기화온도가 낮으므로 화학증착법에 의해 실리콘 또는 하프늄을 포함하는 산화물 박막을 효율적으로 제조할 수 있다.



(상기 식에서, M은 Hf 또는 Si이고, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, m은 2 내지 5이다)

대표도

## 도 2

명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 있어서  $\text{Hf(dmae)}_4$  를 전구체로 사용한 경우에 기화기의 온도에 따른 박막의 성장속도 변화를 나타낸 그래프이고;

도 2는 본 발명의 실시예에 있어서  $\text{Hf(dmae)}_4$  와  $\text{Si(dmae)}_4$  를 전구체로 사용한 경우에 기판의 온도에 따른 박막의 성장속도 변화를 나타낸 그래프이고;

도 3는 본 발명의 실시예에 있어서 후속 열처리한  $\text{HfO}_2$  박막의 전기적 특성을 나타낸다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 소자용 산화막 제조에 유기금속 전구체로서 유용한 하프늄 또는 실리콘 착물 및 이의 제조방법, 그리고 이를 이용한 유기금속증착방법에 관한 것이다.

최근 반도체 기술의 발전은 반도체 소자의 소형화를 통해 보다 향상된 기술을 추구함으로써 지속적인 성장을 하였으며 이에 적합한 박막재료와 공정기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) 구조의 게이트 유전막으로 사용되고 있는 실리콘 산화막( $\text{SiO}_2$ )층의 두께를 감소시키려는 노력이 이루어지고 있다. 향후  $0.1\mu\text{m}$ 급 소자를 위해서는  $20\text{\AA}$  이하의 두께를 갖는  $\text{SiO}_2$  가 요구되는데, 이러한 두께 감소는 게이트 누설전류, 보론(B)의 침투, 수명(life time) 감소 등의 문제점을 나타내어 그 두께의 감소에 한계가 있다.

이러한 한계를 극복하기 위해 절연성이 뛰어나고 유전율이 높으며 유전 손실이 적은 고유전 물질의 개발과 제조공정에 대한 연구가 활발해지고 있다. 예를 들어,  $\text{SiO}_2$  의 대체 물질로서  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , 하프늄실리케이트(hafnon,  $\text{HfSiO}_4$ ), 지르코늄실리케이트(zircon,  $\text{ZrSiO}_4$ ) 등이 연구되고 있으며, 최근에는 지르코늄알루미늄네이트, 하프늄알루미늄네이트 물질도 연구되고 있다. 특히 하프늄산화막, 하프늄실리케이트, 하프늄알루미늄네이트를 제조하는 공정에 관한 연구는 근래 들어 연구가 활발히 이루어지고 있다.

상기 Hf을 포함하는 산화물 박막 제조 방법으로서, 반응성 RF 스퍼터링(reactive RF sputtering)과 전자빔증착(electron beam evaporation)등과 같은 물리적 증착법과  $\text{HfCl}_4$  를 원료로 사용하는 염화물 화학증착(CVD), 하프늄 유기 금속화합물들을 사용하는 금속유기화학증착(MOCVD), 원료의 도입을 정밀하게 제어하는 분자층 화학증착(ALCVD; Atomic Layer Chemical Vapor Deposition) 등과 같은 화학증착법이 있다. 물리적증착법에 비해 화학증착법은 전구체 화합물을 기화시킨 후, 화학 반응을 통해 원하는 고체 재료 박막을 합성하는 공정으로 일반적으로 저온 공정이 가능하며, 원료물질의 도입량과 수송 가스량을 조절하여 박막의 조성과 증착속도를 제어할 수 있고, 대면적 균일도(large area uniformity)가 좋아 대단위 공정에 적용할 수 있으며 기판 표면에 손상이 없이 단차 피복성(step coverage)이 우수한 박막을 얻을 수 있다.

널리 알려진 화학증착용 Hf 전구체로는,  $\text{HfCl}_4$  (문헌[Applied Surface Science 173, 15 (2001)]참조),  $\text{Hf(t-OBu)}_4$  (t-OBu=tert-butoxide)(문헌[Journal of semiconductor technology and science 1(2), 95 (2001)] 참조),  $\text{Hf(acac)}_4$  (acac=acetylacetonate)(STREM에서 판매),  $\text{Hf(NO}_3)_4$  (문헌[Journal of The Electrochemical Society, 149(1), G89 (2002)]참조) 등이 있다.

그러나,  $\text{HfCl}_4$  는  $800^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 산화반응을 하는 단점을 지니고 있고,  $\text{Hf(t-OBu)}_4$  는 합성하기가 비교적 용이하고 저온에서 반응성이 높으나 습기에 매우 민감하여 가수분해나 수화반응이 쉽게 일어난다는 단점이 있으며,

Hf(acac)<sub>4</sub> 및 Hf(tfac)<sub>4</sub> 와 같은 β-디케토네이트계 전구체는 습기에 민감하지 않아 다루기가 용이하지만 고순도로 합성하기가 어려워 가격이 비싸고 고체상으로 존재하여 재현성 있는 전구체 운송이 어려우며 불소, 탄소 등의 불순물의 함입이 나타나기도 한다. 또한, Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 는 리간드에 탄소, 수소, 할로젠 원소를 포함하지 않아 불순물이 없는 박막을 얻을 수 있으나, 강한 산화력을 가지고 있어 보관 및 전구체 운송시 각별한 주의가 필요하다.

한편, 일반적으로 사용되고 있는 Si 금속유기화합물로는 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 와 Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 가 있다(문헌[Science 288, 319 (2000)]참조). 그러나, 이들 전구체는 상당히 안정하여 기판온도가 600℃ 이상 되어야 반응기체와 반응하여 증착이 되는 물질로 알려져 있다. 이와 같이 Si 전구체는 다른 금속 전구체와 증착온도 범위가 크게 다르기 때문에 금속실리케이트 박막을 증착하는데 어려움이 있다.

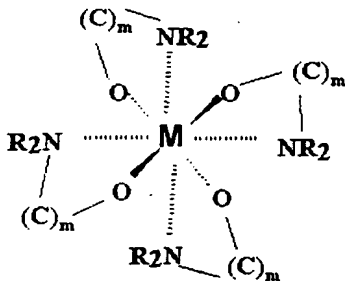
#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 수분에 민감하지 않고, 독성이 없으며, 상온에서 액체상으로 존재하여 취급이 용이하고, 저온에서 박막 성장이 용이한 새로운 하프늄 및 실리콘 유기금속 착물 전구체를 제공하고, 나아가 이를 이용하여 다양한 금속 박막을 제조하고자 하는데 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 목적에 따라 본 발명에서는, 하기 화학식 1의 구조를 가진 유기금속 착물을 제공한다:

#### 화학식 1



상기 식에서,

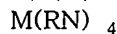
M은 Hf 또는 Si이고,

R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며,

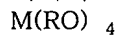
m은 2 내지 5이다.

또한, 본 발명에서는, 하기 화학식 2의 하프늄 아미도 화합물 또는 하기 화학식 3의 하프늄 알콕사이드 화합물을 아민 리간드와 유기 용매 중에서 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 1의 유기금속착물의 제조 방법을 제공한다.

#### 화학식 2



#### 화학식 3



상기 식에서, M 및 R은 상기 정의한 바와 같다.

또한, 본 발명에서는 화학식 1의 유기 금속 착물을 전구체로 이용하여 유기 금속 화학증착법으로 금속 박막을 증착하는 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명의 화학식 1의 유기 전구체 중 특히 바람직한 것은 R이 메틸이고, m이 2 또는 3인 화합물이다.

상기 화학식 1의 화합물의 제조에 사용되는 화학식 2 및 화학식 3의 하프늄 또는 실리콘 화합물로는 각각 하프늄- 또는 실리콘- 테트라디에틸아민 및 하프늄- 또는 실리콘- 테트라알콕사이드가 대표적으로 사용될 수 있으며, 아민 리간드 화합물로는 디메틸프로판올아민, 디메틸에탄올아민이 대표적으로 사용될 수 있다.

상기 하프늄 화합물과 상응하는 리간드를 제공하는 아민 화합물과 반응시켜 본 발명의 화합물을 얻게 되는데, 이때 반응용매로는 헥산, 톨루엔, 펜탄 등의 통상적인 유기용매를 사용할 수 있으며, 상기 하프늄 또는 실리콘 화합물과 아민 화합물의 반응비율은 1: 3 내지 5의 몰비, 특히 약 1:4 의 몰비가 바람직하고, 0 내지 100 °C 범위의 온도에서, 바람직하게는 환류시키면서, 1시간 내지 48 시간 동안 교반함으로써 순수한 형태의 목적 착화합물을 90% 이상의 높은 수율로 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 유기금속 착물은 상온에서 약한 점성을 가진 액체상으로 존재하여 취급이 용이하고, 공기 중에 노출되었을 때 급격한 반응성이 없다. 또한 낮은 온도에서도 증착 속도가 높아 반도체 소자용 박막 제조시의 전구체로서 적합하다. 예를 들면, 통상적인 유기 화학증착 방법을 사용하여 하프늄 또는 실리콘을 포함하는 금속 산화물 박막을 제조할 수 있다. 또한 이들 두 전구체를 적정 농도로 공급한다면 하프늄 실리케이트 박막도 제조가 가능하며, 지르코늄 실리케이트, 하프늄 알루미늄이트 박막의 제조에도 이용될 수 있다.

화학착물의 기화 및 운송은 버블러를 이용하거나 용액 운송법 (liquid delivery method)를 이용하여 반응기로 주입된다. 용액 운송법은 용액을 적절한 유속으로 기화기로 주입해 기화기에서 순간 기화시켜 증기를 얻는다. 용액의 주입은 용액의 흐름을 정밀하게 제어할 수 있는 조절기 (예: LFM (liquid flow meter), 시린지 펌프(syringe pump) 등)를 이용한다. 기화기 온도는 150 내지 300°C 범위에서 기화를 최적화 할 수 있는 온도로 유지한다.

버블러나 기화기를 통과해 생성된 증기는 100 내지 550°C로 유지되는 기판 (예: 실리콘, SiO<sub>2</sub>, Pt, Ir, Ru, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> 등) 상에 분사되어 산화물 박막이 증착된다. 이 전구체들을 사용할 수 있는 증착방법으로는 유기금속 화학증착법, 원자층 화학증착법, 액체 직접 주입 화학증착법, 펄스 화학증착법 등이 있다.

본 발명에 따르는 전구체는 150 내지 260°C 범위의 비교적 낮은 기화기 온도 및 100 내지 400°C 범위의 비교적 낮은 기판 온도에서도 높은 성장 속도를 나타낼 수 있다.

본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : 하프늄 테트라(디메틸아미노에톡사이드)(Hf(dmae)<sub>4</sub>)과 실리콘 테트라(디 메틸아미노에톡사이드)(Si(dmae)<sub>4</sub>)의 제조

냉각된 수욕(water bath)에서 Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (하프늄테트라디에틸아민) 또는 Si(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (실리콘테트라디에틸아민)(4.67g, 0.01 mol)를 무수 헥산(50ml)에 조금씩 가하여 완전히 희석시킨 다음, 여기에 디메틸에탄올아민(DMAE)(4.42ml, 0.04mol)을 천천히 첨가하였다. 생성혼합물을 천천히 승온시켜 17 내지 25 시간 동안 환류시킨 후, 냉각시키고, 진공하에서 용매를 제거하였다. 생성된 옅은 황색 액체를 170°C에서 증류시켜 옅은 황색의 액체를 얻었다 (수율> 90%).

Hf(dmae)<sub>4</sub>

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 300MHz) : δ 4.37(s, CH<sub>2</sub>, 8H), δ 2.61(s, CH<sub>2</sub>, 8H), δ 2.30 (s, CH<sub>3</sub>, 24H)

Si(dmae)<sub>4</sub>

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 300MHz) : δ 2.51 (t, CH<sub>2</sub>, 8H), δ 4.06 (t, CH<sub>2</sub>, 8H), δ 2.17 (s, CH<sub>3</sub>, 24H)

실시예 2 : 하프늄 테트라(디메틸아미노프로폭사이드)(Si(dmap)<sub>4</sub>)의 제조

냉각된 수욕에서  $\text{Si}(\text{NEt}_2)_4$  (실리콘테트라디에틸아민)(4.67g, 0.01 mol)를 무수 헥산(50ml)에 조금씩 가하여 완전히 회석시킨 다음, 여기에 디메틸프로판올아민(DMAP)(5.11ml, 0.04mol)을 천천히 적가하였다. 생성혼합물을 천천히 승온시켜 17 내지 25 시간 동안 환류시킨 후, 냉각시키고, 진공하에서 용매를 제거하였다. 생성된 옅은 황색 액체를 증류시켜 옅은 황색의 액체를 얻었다 (수율>90%).

$\text{Si}(\text{dmae})_4$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  300MHz) :  $\delta$  1.78 (t,  $\text{CH}_2$ , 8H),  $\delta$  2.09 (t,  $\text{CH}_3$ , 24H),  $\delta$  2.35 (t,  $\text{CH}_2$ , 8H),  $\delta$  3.96 (t,  $\text{CH}_2$ , 8H)

시험예 1 :  $\text{Hf}(\text{dmae})_4$  과  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  전구체 용액의 안정성 시험

전구체 용액이 장시간 안정해야 용액 운송법에 사용할 수 있다.  $\text{Hf}$  또는  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  화합물을 N-부틸아세테이트, N-옥탄, THF (tetrahydrofuran)와 같은 용매에 0.1 M 농도로 용해시켜 보관 시간에 따른 전구체 용액의 변화를 관찰하였다. 그 결과, 15일 보관 기간 경과 후에도 용매에 상관없이 침전물이 발생하지 않았다. 또한,  $\text{Hf}(\text{dmae})_4$  를  $\text{C}_6\text{D}_6$  용매에 녹여 NMR 시험용 용액을 제조한 후, 보관 기간에 따라 NMR 스펙트럼을 측정하였다. 1주일 보관기간이 경과한 후 얻은 스펙트럼과 시험 용액 제조 직후 얻은 스펙트럼이 동일하였다.

상기 두 가지 시험 결과로부터 본 발명에 따른 전구체 착물을 함유한 전구체 용액의 안정성은 우수한 것으로 나타났다.

실시예 2 :  $\text{Hf}(\text{dmae})_4$  와  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  를 이용한  $\text{HfO}_2$  과  $\text{SiO}_2$  박막의 증착

$\text{Hf}(\text{dmae})_4$  과  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  로부터 Si 기판 위에 하기 방법으로  $\text{HfO}_2$  와  $\text{SiO}_2$  박막을 제조하였다.

$\text{Hf}(\text{dmae})_4$  와  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  를 N-부틸아세테이트 용매에 각각 0.1M 농도가 되게 녹여 전구체 용액을 제조하였다. 이 전구체 용액을 반응기로 0.1ml/분의 속도로 주입하면서 산소 300 sccm, 아르곤 300 sccm을 함께 주입하여, 전체 반응압력은 1.3 Torr가 되게 하였다. 증착방법은 액체 직접 주입 화학증착법을 사용하였다.

도 1은 기화기의 온도를 바꾸면서 제조한  $\text{HfO}_2$  박막의 성장속도를 나타낸다. 기판의 온도는  $370^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 증착은 15분간 수행하였다. 일반적으로 용액이송공정에 사용하는 전구체는 150 내지  $260^\circ\text{C}$ 에서 기화되는 특성을 가지는 것이 바람직한데, 본원 발명의 착물인  $\text{Hf}(\text{dmae})_4$  는 도 1에 나타낸 바와 같이 약  $220^\circ\text{C}$ 에서 가장 높은 성장속도를 보여  $220^\circ\text{C}$  전후의 온도에서 가장 우수한 기화특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

도 2는 기화기의 온도를  $220^\circ\text{C}$ 로 고정시키고  $\text{Hf}(\text{dmae})_4$  와  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  를 사용하여  $\text{HfO}_2$  박막과  $\text{SiO}_2$  박막을 제조할 때, 기판온도에 따른 성장속도의 변화를 나타낸다. 도 2에서 보듯이 두 전구체 모두 약  $370^\circ\text{C}$ 에서 가장 높은 성장속도를 나타내었다. 이와 같이 비교적 저온에서 높은 성장속도를 나타낸 점에 미루어 볼 때  $\text{Hf}(\text{dmae})_4$  와  $\text{Si}(\text{dmae})_4$  는 우수한 전구체임을 알 수 있다.

도 3은  $370^\circ\text{C}$ 에서 증착한  $\text{HfO}_2$  박막의 C-V 곡선을 나타낸다. 상하부 전극으로 알루미늄을 사용하였다. 상부 전극의 면적은  $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  이며 박막의 두께는  $690 \text{ \AA}$  이었다. 도 3의 C-V 곡선으로부터 구한 유전율은 28로서 우수한  $\text{HfO}_2$  박막이 얻어졌음을 확인할 수 있다.

#### 발명의 효과

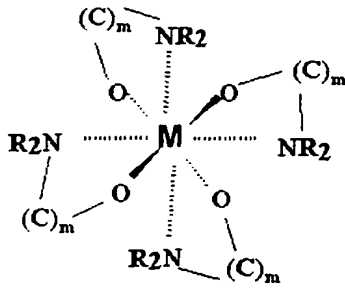
이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 신규한 유기금속 착물 전구체는 수분에 대해 급격한 반응성이 없고 독성이 없으며 상업적으로 저비용이고 상온에서 액체상으로 존재하여 취급이 용이하고, 적절한 증착속도와 기화특성을 가져 반도체 소자의 박막 제조 공정에 적합하게 사용될 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착물:

화학식 1



상기 식에서,

M이 하프늄(Hf) 또는 실리콘(Si)이고,

R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

m은 2 내지 5이다.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

화학식 1의 구조에서 R이 메틸이고, m이 2 또는 3임을 특징으로 하는 유기금속 착물.

## 청구항 3.

하기 화학식 2 또는 3의 금속 화합물을 아민 화합물과 유기 용매 중에서 반응시킴을 포함하는, 제 1 항에 따른 화학식 1의 유기금속 착물의 제조 방법:

화학식 2

$M(RN)_4$

화학식 3

$M(RO)_4$

상기 식에서, M 및 R은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

## 청구항 4.

제 3 항에 있어서,

금속 화합물과 아민 화합물을 1:3 내지 1:5의 몰비로 혼합하여 0 내지 100℃에서 1 내지 48 시간 동안 반응시킴을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 금속 화합물이, 하프늄테트라디에틸아민 및 하프늄테트라알콕사이드 중에서 선택된 1종 이상의 하프늄 화합물이거나, 실리콘테트라디에틸아민 및 실리콘테트라알콕사이드 중에서 선택된 1종 이상의 실리콘 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 6.

제 3 항에 있어서,

상기 아민 화합물이 디메틸프로판올아민 및 디메틸에탄올아민 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 7.

제 1 항에 따른 유기 금속 착물을 전구체로 이용하여 기판 상에 금속 박막을 증착하는 방법.

#### 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

전구체를 150 내지 260℃ 범위의 온도에서 기화시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9.

제 7 항에 있어서,

기판의 온도를 150 내지 400℃ 범위로 유지함을 특징으로 하는 방법.

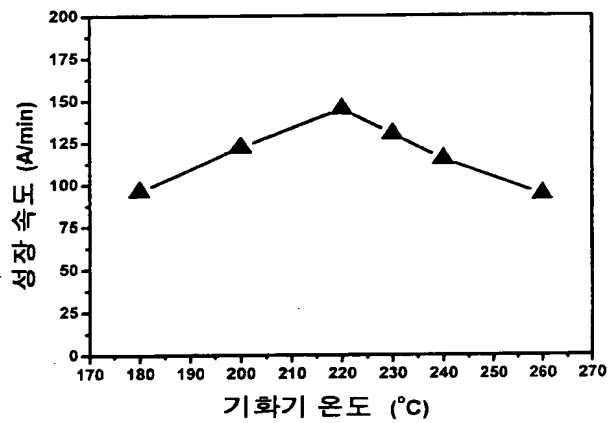
#### 청구항 10.

제 7 항에 있어서,

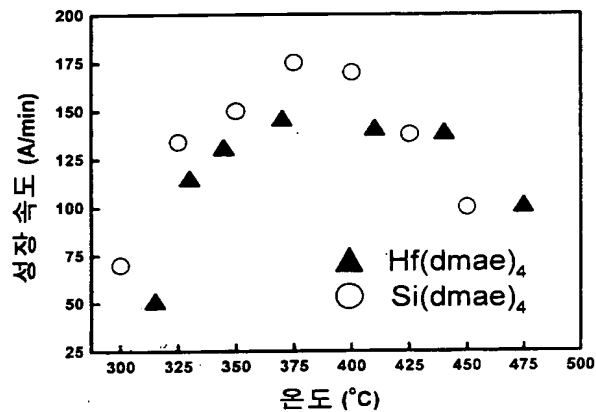
상기 금속 박막이  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , 하프늄실리케이트(hafnon,  $\text{HfSiO}_4$ ), 지르코늄실리케이트(zircon,  $\text{ZrSiO}_4$ ) 또는 하프늄알루미네이트 박막인 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2





도면3

